

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056694 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09B 67/22**,  
C09D 11/00, G03G 9/08, G03F 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013945

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 58 211.8 12. Dezember 2003 (12.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRIMM, Felix**,  
**W.** [DE/DE]; Schillerstrasse 6, 65719 Hofheim (DE).  
**SCHÜLLER, Jörg** [DE/DE]; Von-Heinsberg-Strasse  
16, 50321 Brühl (DE). **WEBER, Joachim** [DE/DE];  
Johannesallee 13, 65929 Frankfurt am Main (DE). **ROHR**,  
**Ulrike** [DE/DE]; Brunhildstrasse 31, 68199 Mannheim  
(DE).

(74) Anwälte: **HÜTTER, Klaus** usw.; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

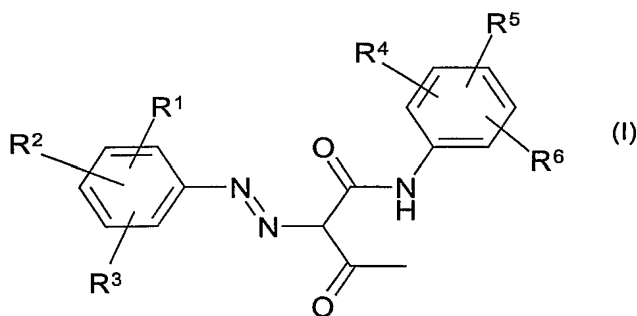
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF A PIGMENT PREPARATION BASED ON CI PIGMENT YELLOW 74

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINER PIGMENTZUBEREITUNG AUF BASIS VON C.I. PIGMENT YELLOW 74



(57) Abstract: The invention relates to the use of a pigment preparation containing CI pigment yellow 74 as a basic pigment and one or several pigment dispersing agents of formula (I), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> independently represent hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy, nitro, trifluoromethyl, cyano, phenyl, an SO<sub>3</sub><sup>-</sup>E<sup>+</sup> group, or a COO<sup>-</sup>E<sup>+</sup> group provided that at least one and no more than two ionic groups of type SO<sub>3</sub><sup>-</sup>E<sup>+</sup>-or COO<sup>-</sup>E<sup>+</sup> are supplied, one group being located in the coupling radical and the other group being located in the base radical of the compound of formula (I) in case two ionic groups are supplied, E<sup>+</sup> represents H<sup>+</sup>, the equivalent M<sup>m+</sup>/m of a metal cation M<sup>m+</sup>, m representing one of the numbers 1, 2,

or 3, a phosphonium ion, or an unsubstituted or substituted ammonium ion, for pigmenting electrophotographic toners and developers, inks, aqueous binder systems, and color filters.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 als Basispigment und einen oder mehrere Pigmentdispergatoren der Formel (I) worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro, Trifluormethyl, Cyano, Phenyl, eine SO<sub>3</sub><sup>-</sup>E<sup>+</sup>-oder eine COO<sup>-</sup>E<sup>+</sup>-Gruppe bedeuten, mit der Massgabe, dass mindestens eine und höchstens zwei ionische Gruppen des Typs SO<sub>3</sub><sup>-</sup>E<sup>+</sup> - oder COO<sup>-</sup>E<sup>+</sup> vorhanden sind, und dass im Falle von zwei ionischen Gruppen die eine Gruppe im Kupplerrest und die andere im Basenrest der Verbindung der Formel (I) sitzt; E<sup>+</sup> H<sup>+</sup>; das Äquivalent M<sup>m+</sup>/m eines Metallkations M<sup>m+</sup>, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist; ein Phosphoniumion; oder ein unsubstituiertes oder substituiertes Ammoniumion bedeutet; zum Pigmentieren von elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Tinten, wässrigen Bindemittelsystemen und Farbfiltern.

WO 2005/056694 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Beschreibung

Verwendung einer Pigmentzubereitung auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verwendungen von Monoazopigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74.

Die US-3 759 733 offenbart Pigmentzubereitungen aus dem Kupplungsprodukt eines diazotierten Anilins mit einem Acetoacetylarylamid und aus einem  
10 wasserlöslichen Farbstoff. Es wird der Einsatz dieser Pigmentzubereitungen in lösemittelhaltigen Illustrationstiefdruckfarben (decorative paints) beschrieben, jedoch nicht in anderen Systemen wie beispielsweise wässrigen Druckfarben.

Die JP-45-11026 offenbart ebenfalls Pigmentzubereitungen aus dem  
15 Kupplungsprodukt eines diazotierten Anilins mit einem Acetoacetylarylamid und aus einem wasserlöslichen Farbstoff. Der Einsatz der Pigmentzubereitungen ist auf nicht-wässrige Systeme beschränkt.

Bei der Verwendung von Pigmentzubereitungen zum Färben von  
20 hochmolekularen organischen Materialien werden hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie hohe Farbstärken, hohe Buntheit (Chroma) und gute Licht- und Wetterechtheit. Beim Einsatz in Drucksystemen sind hohe Transparenz der Drucke und niedrige Viskosität der hochpigmentierten Druckfarbendruckkonzentrate beim Dispergieren  
25 gefordert. Ähnliche Anforderungen werden bei Einsatz in elektrophotographischen Tonern, Ink-Jet Tinten, Farbfiltern oder elektronischen Tinten gestellt. Hier kommen noch spezielle Anforderungen hinzu, wie beispielsweise passende triboelektrische Eigenschaften.

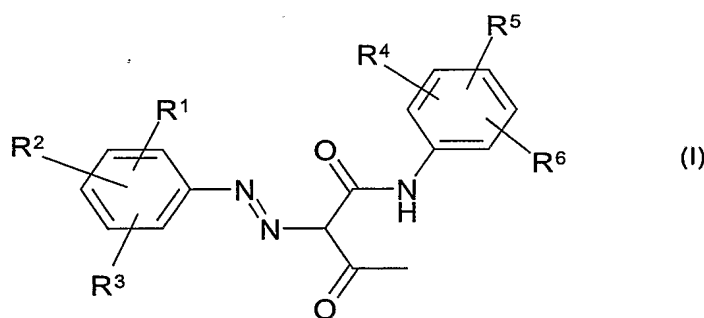
30 Die bekannten Monoazopigmentzubereitungen auf Basis C.I. Pigment Yellow 74 genügen nicht allen heutigen Anforderungen. Daher bestand ein Verbesserungsbedarf und die Aufgabe, Pigmentzubereitungen zu finden, die bei

der Verwendung in den oben genannten Anwendungen zu den bislang bekannten Zubereitungen überlegene Eigenschaften aufweisen.

- Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch die  
5 Verwendung nachstehend definierter Pigmentzubereitung gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Pigmentzubereitungen, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 als Basispigment und einen oder mehrere Pigmentdispergatoren der Formel (I)

10



worin

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie  
15 beispielsweise Chlor oder Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, wie beispielsweise Methoxy oder Ethoxy, Nitro, Trifluormethyl, Cyano, Phenyl, eine  $SO_3^-E^+$ - oder eine  $COO^-E^+$ -Gruppe bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine und höchstens zwei ionische Gruppen des Typs  $SO_3^-E^+$ - oder  $COO^-E^+$  vorhanden sind, und dass im Falle von zwei  
20 ionischen Gruppen die eine Gruppe im Kupplerrest und die andere im Basenrest der Verbindung der Formel (I) sitzt;

$E^+ \quad H^+$ ;

- das Äquivalent  $M^{m+}/m$  eines Metallkations  $M^{m+}$ , vorzugsweise aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des  
25 Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie beispielsweise  $Li^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  oder  $Fe^{3+}$ ;  
ein Phosphoniumion; oder ein unsubstituiertes oder substituiertes Ammoniumion

bedeutet;

zum Pigmentieren von elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Tinten, wässrigen Bindemittelsystemen und Farbfiltern.

- 5 Bevorzugt bedeuten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy, und bevorzugt trägt der Pigmentdispergator eine ionische Gruppe  $SO_3^-E^+$ .

Als substituiertes Ammoniumion kommt beispielsweise ein Ion der Formel



in betracht, wobei

- $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und die Bedeutung Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylen-phenyl,  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkyl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl, oder verzweigtes oder unverzweigtes  $C_1-C_{30}$ -Alkyl haben, wobei der
- 15 Phenylring, die  $(C_1-C_4)$ -Alkylen-phenyl-Gruppe, die  $C_5-C_{30}$ -Cycloalkylgruppe, die  $C_2-C_{30}$ -Alkenylgruppe und die  $C_1-C_{30}$ -Alkylgruppe durch ein oder mehrere, z.B. 1, 2, 3 oder 4, Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN,  $NH_2$ , OH,  $C_6H_5$ , mit 1, 2 oder 3  $C_1-C_{20}$ -Alkoxyresten substituiertes  $C_6H_5$ , Carbamoyl, Carboxy,  $C_2-C_4$ -Acyl,  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $NR^7R^8$ , wobei  $R^7$  und  $R^8$  die nachstehend genannte Bedeutung
- 20 haben, und  $C_1-C_4$ -Alkoxy, z.B. Methoxy oder Ethoxy, substituiert sein können, oder die Alkylgruppe und die Alkenylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert sein können;

der die Bedeutung eines Restes der Formel (Ib) haben,




- 25 worin

h eine Zahl von 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20, besonders bevorzugt 0, 1, 2, 3, 4 oder 5;

X einen  $C_2-C_6$ -Alkylenrest, einen  $C_5-C_7$ -Cycloalkylenrest, oder eine Kombination dieser Reste ist, wobei diese Reste durch 1 bis 4  $C_1-C_4$ -Alkylreste,

- 30 Hydroxyreste,  $C_1-C_4$ -Alkoxyreste,  $(C_1-C_4)$ -Hydroxyalkylreste und/oder durch 1 bis 2 weitere  $C_5-C_7$ -Cycloalkylreste substituiert sein können, oder worin X, wenn  $h > 1$  ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

Y eine -O-,  oder eine -NR<sup>7</sup>-Gruppe,

oder worin Y, wenn h > 1 ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, Amino, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sein und vorzugsweise 1 bis 4 an der Zahl sein können, oder

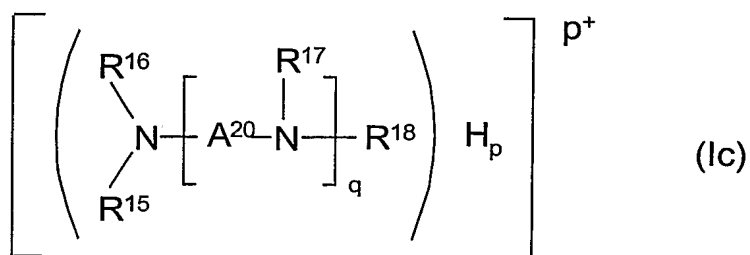
R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit dem N-Atom der NR<sup>7</sup>-Gruppe einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carbonylgruppen im Ring enthält, gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, Phenyl, CN, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und Carbamoyl substituiert ist, und der gegebenenfalls 1 oder 2 benzoannellierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt;

oder wobei R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> zusammen mit dem N-Atom des Ammoniumions ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes oder ungesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N oder Carbonylgruppen enthält, bilden können, und das gegebenenfalls 1 oder 2 ankondensierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt; wobei das Ringsystem und die ggf. ankondensierten Ringe durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, Phenyl, CN, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und Carbamoyl substituiert sein können, beispielsweise vom Pyrrolidon-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Typ;

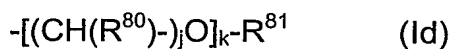
oder wobei R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> zusammen mit dem N-Atom des Ammoniumions ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere

- Heteroatome aus der Gruppe O, S und N oder Carbonylgruppen enthält, bilden, und das gegebenenfalls 1 oder 2 ankondensierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt, wobei das Ringsystem und die ggf. ankondensierten Ringe durch 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, Phenyl, CN, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl und Carbamoyl substituiert sein können, beispielsweise vom Pyrrol-, Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ.

- 10 Als substituiertes Ammonium kommt ferner das 1/p Äquivalent eines Ammoniumions der Formel (Ic) in Betracht



- 15 worin  
R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel (Id) bedeuten;



20

in der j die Zahl 2 oder 3 ist, k eine Zahl von 1 bis 100 ist, der Rest R<sup>80</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeutet und der Rest R<sup>81</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder die Gruppe -(CH(R<sup>82</sup>))<sub>i</sub>NH<sub>2</sub> bedeutet, i die Zahl 2 oder 3 bedeutet und der Rest R<sup>82</sup>

- 25 Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Kombination davon bedeutet;

q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;

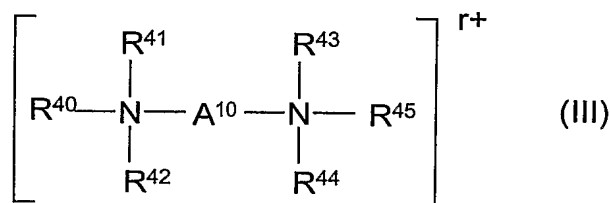
p eine Zahl von 1 bis 5, wobei p ≤ q+1 ist;

A<sup>20</sup> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest bedeutet; oder worin A<sup>20</sup>, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylresten sein kann.

- 5 Als substituiertes Ammoniumion kommt ferner ein sich von einer Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung ableitendes Ammoniumion in Betracht, das einen solchen Anteil an reaktionsfähigen Polyaminogruppen hat, dass der Aminindex zwischen 100 und 800 mg KOH pro g der Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung beträgt, wie es beispielsweise in der DE-A-27 39 775  
10 offenbart wird.

- Als substituiertes Ammoniumion kommt ferner ein Kation eines polymeren Ammoniumsalzes mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 2.500.000, das in Wasser oder in C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol löslich ist, wie es beispielsweise in der  
15 DE-A-4 214 868 offenbart wird, in Betracht.

Als substituiertes Ammoniumion kommt ferner das 1/r Äquivalent eines von einem Diamin abgeleiteten Ammoniumions der Formel (III) in Betracht



20

wie es beispielsweise in der WO 01/14479 offenbart wird,  
und worin

- R<sup>40</sup> C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, bevorzugt lineares C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, oder C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl,  
25 bevorzugt linear, bedeutet,  
R<sup>41</sup> eine freie Valenz, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>38</sub>-Aralkyl bedeutet,  
R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> und R<sup>45</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl,



C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>38</sub>-Aralkyl bedeutet,

R<sup>44</sup> eine freie Valenz, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>38</sub>-Aralkyl bedeutet,

mit der Maßgabe, dass R<sup>41</sup> und R<sup>44</sup> nicht gleichzeitig eine freie Valenz bedeuten,

5 r die Zahl 2, oder für den Fall, dass R<sup>41</sup> oder R<sup>44</sup> eine freie Valenz bedeutet, die Zahl 1 bedeutet,

A<sup>10</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen oder C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenylen bedeutet, bevorzugt 2, 3 oder 4 C-Atome enthält, insbesondere 3;

oder

10 R<sup>41</sup> und R<sup>43</sup> zusammen mit den zwei Stickstoffatomen, an die sie geknüpft sind, und mit A<sup>10</sup> einen Ring bilden, bevorzugt Piperazinyl;

und/oder

R<sup>44</sup> und R<sup>45</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie geknüpft sind, einen Ring bilden, bevorzugt Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-

15 piperazinyl.

Die in der Definition vor R<sup>40</sup> bis R<sup>45</sup> genannten Reste sind bevorzugt unsubstituiert oder sind mit Substituenten aus der Gruppe OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, CN und Halogen, besonders Chlor oder Brom, substituiert.

20 Aryl bedeutet bevorzugt Phenyl, Aralkyl bevorzugt Benzyl oder 2-Phenylethyl und Cycloalkyl bevorzugt Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Bevorzugt sind solche Ionen der Formel (III), in der R<sup>41</sup> und R<sup>44</sup> Wasserstoff und R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> und R<sup>45</sup> Methyl bedeuten, besonders bevorzugt solche Ionen der Formel

25 (III), in der R<sup>41</sup> bis R<sup>45</sup> Methyl bedeuten. Weiterhin bevorzugt sind solche Ionen der Formel (III), die sich von Aminen natürlicher Öle und Fette, wie Kokosöl, Maisöl, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran, besonders aus Talgfett, ableiten.

Von besonderen Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), bei  
30 denen E<sup>+</sup> die Bedeutung H<sup>+</sup> hat;

oder wobei im Falle des Äquivalents M<sup>m+</sup>/m das Metallkation M<sup>m+</sup> die Bedeutung Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> oder Al<sup>3+</sup> hat;

- oder wobei  $E^+$  ein protoniertes tertiäres Amin ist, das aus Ölen und Fetten wie Talg, Kokosöl, Maisöl, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran gewonnen wurde, und beispielsweise Triisooctylamin, Dimethyltalgfettamin, Dimethylsojaamin, Dimethyloctadecylamin oder hydriertes Monomethyl-di(talgfettamin) oder ein
- 5 alkoxyliertes Derivat eines Fettamins ist, beispielsweise Talgalkyldi(2-hydroxyethyl)-amin, Polyoxyethylen(5)talgamin, Polyoxyethylen(8)oleylamin, N,N',N'-Tris(2-hydroxyethyl)-N-talg-1,3-diaminopropan, N,N',N'-Polyoxyethylen(12)-N-talg-1,3-diaminopropan;
- oder wobei  $E^+$  ein quaternäres Ammoniumion ist, das sich vorzugsweise von den
- 10 aus obigen Ölen und Fetten gewonnen Aminen oder alkoxylierten Fettaminen ableitet, beispielsweise durch Methylierung oder durch Umsetzung mit Benzylchlorid, und beispielsweise Stearylbenzyl- oder Cocosalkyl-dimethylbenzylammonium oder
- 2,4-dichlorbenzylammonium, Hexadecyl-, Stearyl-, Dodecyl- oder
- 15 Cetyltrimethylammonium, Di-hydriertes Talgfettalkyl-, Dicocosalkyl- oder Distearyltrimethylammonium, Oleyl- oder Kokos-di(2-hydroxyethyl)-methylammonium, hydriertes Polyoxyethylen(15)talg-methylammonium, N,N,N',N',N'-Pentamethyl-N-talg-1,3-propandiammonium, permethyliertes N-Stearyldiethylentriamin, permethyliertes N-Stearyltriethylentetramin, N-(3-
- 20 Dodecyloxy-2-hydroxypropyl)-octadecyldimethyl-ammonium, Methyl-tri(2-octyl)ammonium, N,N-Di-(beta-stearoylethyl)-N,N-dimethylammonium, Laurylpyridinium, 2-Hydroxy-[5-chlor-, 5-isooctyl-, 5-t-butyl- oder n-nonyl-]1,3-xylylen-bispyridinium, 2-Methoxy-5-isooctyl-1,3-xylylen-bispyridinium, 2-Hydroxy-5-isooctyl-1,3-xylylen-bischinolinium, 2-Hydroxy-5-isooctyl-1,3-xylylen-
- 25 bisisochinolinium oder Behenyltrimethylammonium ist;
- oder wobei  $E^+$  ein Phosphoniumion wie Hexadecyltributylphosphonium, Ethyltrioctylphosphonium oder Tetrabutylphosphonium ist;
- wobei die ursprünglichen Anionen der eingesetzten quaternären Ammoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen beispielsweise
- 30 Halogenid, Sulfat, Alkoxy-sulfat, Alkoxyphosphat gewesen sein können.

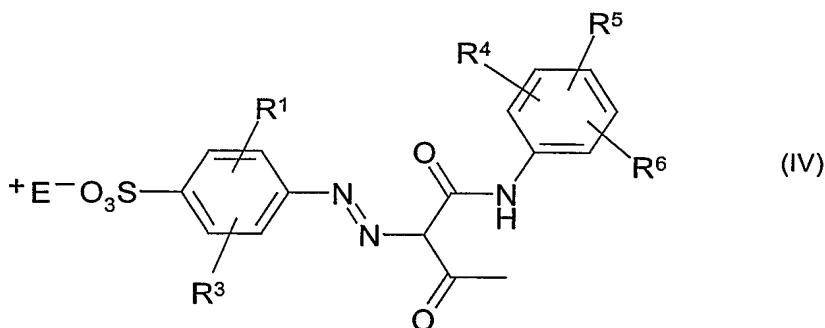
Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), bei denen das dem Ammoniumion  $N^+R^9R^{10}R^{11}R^{12}$  zugrunde liegende Amin ein

primäres oder sekundäres Amin, insbesondere Mischungen primärer und sekundärer Amine mit gegebenenfalls gemischten Kohlenwasserstoffresten natürlich vorkommender Öle und Fette wie Talg, Kokosöl, Maisöl, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran oder Holzharz, ist; konkret zu nennen sind beispielsweise

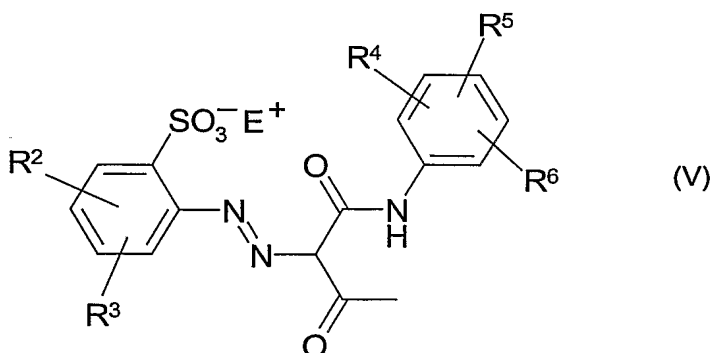
- 5 Ammoniak, Methylamin, Triethylamin, Butylamine, Dibutylamine, Tributylamin, Hexylamine, Dodecylamin, Stearylamin, Diethylamin, Di-n-butylamin, Ethylendiamin, Anilin, N-Methylanilin, Benzylamin, Phenylethylamin, Cyclohexylaminoethylamin, 2-Cyclohexyl-aminopropylamin,
- 10 3-Stearylaminopropylamin, 2-Dimethylaminoethylamin, 2-Diethylaminoethylamin, 2-Dipropylaminoethylamin, 2-Dibutylaminoethylamin, 3-Dimethylaminopropylamin, 3-Diethylaminopropylamin, 3-Cyclohexylamino-propylamin, N-Methylpiperazin, N-Aminopropylmorpholin, N-Aminoethylpiperidin, N-Aminoethylpyrrolidin, N-Aminopropylpiperidin, 4-Diethylamino-1-methylbutylamin-(1), Lauryl-, Kokos- oder Talgfettamin, Lauryl-, Oleyl- oder Talgfettpropylendiamin,
- 15 Talgfettdipropylentriamin, Talgfetttripropylentetraamin, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamin primäre Amine mit tertiären C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen, N,N-Bis-aminopropyl-talgfettamin, 2-Ethylhexoxypropylamin oder Dehydroabietylamin.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Pigmentdispergatoren der Formel (IV)

20



und der Formel (V)



eingesetzt, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $E^+$  die oben genannten Bedeutungen haben.

5

Insbesondere werden als Pigmentdispergatoren der Formel (I) solche aus der Gruppe C.I. Pigment Yellow 61, 61:1, 62, 62:1, 168, 169 und 191:1 eingesetzt.

Die Pigmentdispergatoren der Formel (I) können in den entsprechenden  
 10 tautomeren Formen vorliegen, die Formeln (I), (IV) und (V) umfassen daher auch die tautomeren Formen.

Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten

- a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-%, besonders  
 15 bevorzugt 65 bis 99 Gew.-%, Pigment Yellow 74
- b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt  
 1 bis 10 Gew.-%, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1  
 oder 2 Pigmentdispergatoren der Formel (I),
- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,  
 20 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der  
 Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

Als Hilfsmittel kommen beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre  
 Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer,  
 25 Antistaubmittel, Extender, Antistatika, Farbmittel zum Nuancieren,  
 Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der  
 Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine

Kombination davon in Betracht. Nuancierkomponenten werden üblicher Weise in Mengen bis zu 10 Gew.-% und Hilfsmittel in Mengen bis zu 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäß eingesetzten C.I. Pigment Yellow 74 eingesetzt. Es können jedoch in Ausnahmefällen auch höhere Mengen  
5 vorkommen.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise indem man das Basispigment und den Pigmentdispergator nach getrennter Synthese miteinander in Kontakt bringt, oder  
10 indem der Pigmentdispergator und das Basispigment gemeinsam synthetisiert werden.

Die Pigmentdispergatoren der Formel (I) und C.I. Pigment Yellow 74 sind bekannte Verbindungen, die sich nach dem Fachmann bekannten Verfahren  
15 durch Azokupplung herstellen lassen, wobei ein entsprechendes Amin diazotiert wird und mit dem entsprechenden Acetoacetanilid als Kuppler gekuppelt wird. Im Falle des Pigmentdispergators der Formel (I) wird gewöhnlicherweise die freie Säure bzw. ein leichter lösliches Salz des Pigmentdispergators durch  
20 Azokupplung hergestellt und ggf. anschließend zu einem schwerer löslichen Salz verlackt. Da die Verlackung nicht vollständig verlaufen muss, können mehrere verschiedene Pigmentdispergatoren der Formel (I) in der Pigmentzubereitung enthalten sein.

Die Zugabe des Pigmentdispergators zum Basispigment kann an einer beliebigen  
25 Stelle im Herstellungsverfahren des Basispigments und in verschiedenen Formen erfolgen, beispielsweise kann der Pigmentdispergator als Suspension oder als wässrig-feuchter Presskuchen zur Suspension des Basispigments zugegeben, die wässrig-feuchten Presskuchen des Basispigments und des Pigmentdispergators können in entsprechenden Apparaten vermischt werden, oder sie werden trocken  
30 miteinander vermischt, beispielsweise in Form von Granulaten oder Pulvern. Eine Zugabe des Pigmentdispergators vor der Isolation des Basispigments kann beispielsweise auch vor oder nach einer thermischen Behandlung der Suspension des Basispigments geschehen.

Im Falle der gemeinsamen Synthese können die Azokupplungen prinzipiell diskontinuierlich direkt oder indirekt geschehen, d.h. durch Zugabe des Diazoniumsalzes zum Kuppler oder umgekehrt, es kann auch eine kontinuierliche Verfahrensweise gewählt werden durch Einsatz einer Mischdüse, eines

- 5 Mikroreaktors oder eines Mikrojetreaktors und gleichzeitigem, kontinuierlichem Einspeisen des Diazoniumsalzes und der Kupplungskomponente.

Sowohl das Diazoniumsalz als auch die Kupplungskomponente können gelöst oder als Suspension eingesetzt werden, im Falle der indirekten Kupplung ist auch der Einsatz der Kupplungskomponente in fester Form möglich.

- 10 Die Aminkomponenten des Basispigments und des Pigmentdispergators können gemeinsam oder getrennt diazotiert werden. Die Diazoniumsalze können bei direkter Kupplung getrennt oder als Mischung gemeinsam zugegeben oder bei indirekter Kupplung gemeinsam vorgelegt werden. Die Kupplungskomponenten des Basispigments und des Pigmentdispergators können bei direkter Kupplung  
15 gemeinsam vorliegen oder bei indirekter Kupplung gemeinsam oder getrennt zugegeben werden.

Es kann auch zuerst die eine Komponente (Basispigment oder Pigmentdispergator) hergestellt werden und die Azokupplung der zweiten Komponente in Gegenwart der Suspension der ersten Komponente durchgeführt  
20 werden.

- Bevorzugt wird das Basispigment durch direkte Kupplung hergestellt, indem das als Lösung oder Suspension vorliegenden Diazoniumsalz zur frisch gefällte Suspension der Kupplungskomponente zugegeben wird, und der Pigmentdispergator wird als feuchter Presskuchen oder als trockenes Pulver zur  
25 fertigen Kuppelsuspension des Basispigments zugegeben.

Auch sind Pigmentzubereitungen mit mehreren, beispielsweise bis zu 6, bevorzugt bis zu 4 Pigmentdispergatoren möglich.

- Eine Überführung des Pigmentdispergators von einer leichter löslichen Form,   
30 beispielsweise des Natriumsalzes, in eine schwerer lösliche Form, beispielsweise des Calciumsalzes oder eines Aminsalzes, geschieht gewöhnlich durch Zugabe der entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen oder anorganischen Salze

nach Herstellung der leichter löslichen Form des Pigmentdispergators durch Azokupplung.

Es kann vorteilhaft sein, die Kupplung in Gegenwart gebräuchlicher, die Kupplung  
5 fördernder Mittel durchzuführen, wie beispielsweise langkettige Aminoxide und Phosphinoxide.

Auch Kupplungen in wässrig-organischen oder rein organischen Medium können zur Herstellung der Kupplungsprodukte zum Einsatz kommen.

Die bei der Azokupplung wesentlichen Verfahrensparameter wie beispielsweise  
10 Zeit, Temperatur, pH-Wert, Einsatz von Puffern, Lösemitteln oder Tensiden sind aus der Literatur dem Fachmann bekannt.

Zur Erzielung der gewünschten anwendungstechnischen, besonders der coloristischen Eigenschaften kann eine Wärmebehandlung der Kuppelsuspension  
15 des Basispigments vor der endgültigen Isolation erforderlich sein, die in Gegenwart oder Abwesenheit des Pigmentdispergators durchgeführt werden kann. Dazu kann auch der isolierte und feuchte Presskuchen des Präpigments wieder in einem flüssigen Medium dispergiert werden. Als flüssige Medien kommen neben der Kuppelbrühe und Wasser auch organische Lösungsmittel oder  
20 eine Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel in Betracht, wobei das Wasser und das organische Lösungsmittel weder bei Raumtemperatur noch bei einer anderen Temperatur vollständig miteinander mischbar sein müssen, um eine für die Anwendung spezifische Kristallmodifikation und/oder Kristallform und/oder Korngrößenverteilung zu erzeugen. Bei der Wärmebehandlung können  
25 Temperaturen von beispielsweise 50 bis 200°C auftreten. Als organisches Lösemittel kommen in Frage: Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, Glykole, Polyglykole, Ether, Glykolether, Polyethylenglykolmonomethylether, Polyethylenglykoldimethylether, Ketone, aliphatische Säureamide, Harnstoffderivate, cyclische Carbonsäureamide, Nitrile, aliphatische oder  
30 aromatische Amine, gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano oder Halogen substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Heterocyclen, Sulfone und Sulfoxide, sowie Mischungen dieser organischen Lösemittel. Bevorzugte

Lösemittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alkylether, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die Zugabe von Hilfsmitteln kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen, auf einmal oder in mehreren Portionen. Sie können beispielsweise bereits vor der Kupplung, vor dem Finish oder erst nach dem Finish oder auch durch Mischen in trockenem Zustand zugegeben werden.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische oder amphotere Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Fettsäureamid-polyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykolethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; die Salze dieser anionischen Substanzen und Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.



Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, Polyoxyalkylenamine, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl oder cyclisierte Alkylamine, insbesondere Fettamine, von  
5 Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindungen oder -harze mit einem Aminindex zwischen 100 und 800 mg KOH pro g der Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate oder Chloride, in  
10 Betracht.

Als nichtionogene und amphotere Substanzen kommen beispielsweise Fettamincarboxyglycinate, Aminoxyde, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine,  
15 Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkoholalkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.

Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell  
20 nicht von organischen Pigmenten abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es  
25 können polymere Substanzen sein, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Blockcopolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-,  
30 Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des

weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse<sup>®</sup>, Avecia; Disperbyk<sup>®</sup>, Byk-Chemie, Efka<sup>®</sup>, Efka).

- 5 Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren
- 10 und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und -estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Dispergiermittel mit kammartiger Struktur aus Polyestern und
- 15 Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

20

- Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise
- 25 saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppen
- 30 haltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder Thioethergruppen haltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

Anionische Gruppen der als Hilfsmittel eingesetzten nichtpigmentären und pigmentären Dispergatoren, Tenside oder Harze können auch verlackt werden, beispielsweise durch Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Mn- oder Al-Ionen oder durch quaternäre Ammoniumionen. Dies kann vor oder nach dem Finish geschehen.

5

Mit Füllstoffe bzw. Extender sind eine Vielzahl von Substanzen gemäß DIN 55943 und DIN EN 971-1 gemeint, beispielsweise die verschiedenen Typen von Talk, Kaolin, Glimmer, Dolomit, Kalk, Bariumsulfat oder Titandioxid. Dabei hat sich die Zugabe besonders vor der Pulverisierung der getrockneten Pigmentzubereitung bewährt.

10

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann als vorzugsweise wässriger Presskuchen oder Feuchtgranulat zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

15

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von wässrigen Bindemittelsystemen, beispielsweise von wässrigen Lacksystemen, wässrigen Anstrichfarben und insbesondere wässrigen Druckfarbensystemen, sowie von neueren farbgebenden Systemen, wie elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Tinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, Elektretmaterialien, Farbfiltern und Pulverlacken, verwenden.

20

Diese Systeme enthalten hochmolekulare organische Materialien; bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

25

Wässrige Bindemittelsysteme im Sinne der Erfindung enthalten Wasser und/oder sind mit Wasser verdünnbar.

Wässrige Bindemittelsysteme enthalten hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen pigmentiert werden, dies sind beispielsweise Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Kunstharze, wie

30

Polykondensate, Polyaddukte, Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, 5 Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitrile, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Epoxidharze, ungesättigte Kunstharze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen, Wachse, Casein, Silikone und Silikonharze; 10 einzeln oder in Mischungen.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als Lösungen oder Dispersionen vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen 15 Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder 20 Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, 25 Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

30 Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen

aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der beschriebenen Pigmentzubereitung als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-Tinten.

Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wässriger („solvent-based“) Basis, UV-härtbare Tinten sowie solche Tinten, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten.

Ink-Jet-Tinten auf Lösungsmittelbasis enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 70 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und/oder einer hydrotrophen Verbindung. Gegebenenfalls können die lösemittelbasierenden Ink-Jet-Tinten Trägermaterialien und Bindemittel enthalten, die im „Solvens“ löslich sind, wie z.B. Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrale, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen dieser Verbindungen.

Gegebenenfalls können die lösungsmittelbasierenden Ink-Jet-Tinten noch weitere Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Netzmittel, Entgaser/Entschäumer, Konservierungsmittel und Antioxidantien.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und gegebenenfalls einer zusätzlichen Substanz, die als Grenzflächenvermittler wirkt (Tensid). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0,5 bis 95 Gew.-%

- 5 Wasser und 0,5 bis 95 Gew.-% organische Lösungsmittel und/oder Grenzflächenvermittler.

UV-härtbare Tinten enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser, 0,5 bis 10 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, 0,5 bis 50 Gew.-% eines strahlungshärtbaren Bindemittels und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines Photoinitiators.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60 und ca. 140°C liegt.

Hot-Melt-Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als „Farbstofflöser“), 0 bis 5 Gew.-% Dispergiermittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. die Kristallisation des Wachses) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, können hergestellt werden, indem die Farbmittelpräparationen in das Mikroemulsionsmedium in das nicht-wässrige Medium oder in das Medium zur Herstellung der UV-härtbaren Tinte oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt-Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird.

Zweckmäßigerweise werden die dabei erhaltenen Drucktinten für Ink-Jet-Anwendungen anschließend filtriert (z.B. über einen 1 µm Filter).

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw. „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

- 5 Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine) auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid
- 10 Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung. Darüberhinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

15

Es war überraschend und nicht vorhersehbar, dass die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen beim Einsatz in wässrigen Druckfarbensystemen und den neueren farbgebenden Systemen zu guten Ergebnissen führen.

- 20 Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmentzubereitungen auf dem Drucksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten wässrigen Drucksysteme ein wässriges Flexodrucksystem auf Acrylharzbasis (FD) ausgewählt.

- Zur Beurteilung der Eignung der Pigmentzubereitungen zur Verwendung bei der
- 25 Herstellung von elektrophotographischen Tonern wurde ihre Dispergierbarkeit in wässrigen Systemen geprüft. Dazu wurde eine wässrige Weißdispersionsfarbe auf Polyvinylacetatbasis (PVA) gewählt. Die Pigmentzubereitung wird in Form einer wässrigen Dispersion in dieses PVA-System eingerührt. Die wässrige Dispersion besteht aus 17 Gew.-% Pigmentzubereitung, 1,5 Gew.-% anionischem
- 30 Dispergiermittel (z.B. Sulfat oder Sulfonat) und 81,5 Gew.-% Wasser, hergestellt durch Perlmahlung mit keramischen Perlen mit 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Chroma erfolgte nach DIN 5033,

DIN 55986 und DIN 53235.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen.

- 5 Die Viskosität der Druckfarben wurde mittels eines Rotationsviskosimeters gemessen.

Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

- 10 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

- 15 a) Diazokomponente

84 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 210 Teilen Wasser und 132,2 Teilen Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit 420 Teilen Eis-Wasser-Gemisch wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 85,2 Teilen Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

20

- b) Kuppler

In 1345 Teilen Wasser und 104 Teilen Natronlauge 25 %ig werden 103,5 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Nach Zugabe von 3,5 Teilen einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C

- 25 abgekühlt. Durch Zugabe von 48,1 Teilen Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Dann werden eine Lösung von 20 Teilen eines maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 168 Teilen Wasser und 27,3 Teilen Natronlauge 25 %ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig pH 9,8 gestellt.

- 30 c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.



## d) Zugabe des Pigmentdispergators und eines Hilfsmittels

Es werden 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 62 und 3,9 Teile hydriertes Talgfettamin, gelöst in 50 Teilen Wasser mit 6,4 Teilen Essigsäure 80 %ig zugegeben. Dann wird 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen  
 5 wird bei 130°C getrocknet.

## e) Prüfung

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton, hohem Glanz und hoher Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.  
 10 Im PVA-System werden farbstarke und transparente Färbungen von reinem Farbton erhalten. Dies zeigt die gute Dispergierbarkeit.

## Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass 3,9 Teile C.I.  
 15 Pigment Yellow 168 an Stelle der 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 62 eingesetzt werden.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton, hohem Glanz und hoher Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.  
 20 Im PVA-System werden farbstarke und transparente Färbungen von reinem Farbton erhalten. Dies zeigt die gute Dispergierbarkeit.

## Beispiel 3

380 g eines handelsüblichen Pigments P.Y.74 werden mit 20 g  
 25 Pigmentdispergator P.Y.62 mechanisch gemischt.

Die Beispiele in der nachfolgenden Tabelle wurden durchgeführt analog zu Beispiel 3.

Beispiel	Gehalt der Pigmentzubereitung an Pigmentdispergator
3	5 % P.Y.62
4	10 % P.Y.62
5	2 % P.Y.62

Beispiel	Gehalt der Pigmentzubereitung an Pigmentdispergator
6	20 % P.Y.62
7	0,1 % P.Y.169
8	5 % P.Y.169
9	10 % P.Y.169

Im FD-System werden mit den Beispiel 3 bis 9 farbstarke Drucke von hoher Reinheit, Glanz und Transparenz erhalten, die Viskosität der Druckfarben ist niedrig.

5

Beispiel 10: Synthese P.Y.62 unverlackt

a) Diazokomponente

109 Teile o-Nitroanilin-p-sulfonsäure werden in 210 ml Wasser und 118 ml Salzsäure 31%ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 4°C abgekühlt und mit 65 ml Natriumnitritlösung 40 %ig diazotiert.

b) Kuppler

1345 ml Wasser, 80 ml Natronlauge 25 %ig und 95,5 g Acetessig-o-toluidid werden 1 h gerührt. mit Eis wird auf 10°C abgekühlt, dann wird der Kuppler mit 45 ml Essigsäure 80 %ig gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6,0 gestellt.

c) Kupplung

Die Diazosuspension wird unter die Oberfläche der Kuppelgutsuspension zugegeben. Die Kuppelsuspension wird filtriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es wird 30 %iger wässrig-feuchter Presskuchen der unverlackten P.Y.62 erhalten.

20

## Beispiel 11

## a) Diazokomponente

42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure  
5 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

## b) Kuppler und Pigmentdispergator

In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-  
10 anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines  
15 maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml Natronlauge 25%ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt. Es werden 3,2 Teile eines 30%igen wässrig-feuchten Presskuchens von unverlacktem P.Y. 62, hergestellt gemäß Beispiel 10, zugegeben.

## c) Kupplung

20 Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

## d) Zugabe eines Hilfsmittels und Verlackung des Pigmentdispergators

Es werden 4,8 Teile Cocosfettamin zugegeben. Dann werden 0,3 Teile Calciumchlorid, gelöst in 30 Teilen Wasser, zugegeben. Es wird mit Dampf auf  
25 80°C erwärmt und 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Beispiel 12

## a) Diazokomponente und Pigmentdispergator

42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure  
5 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml  
Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert. Es werden 9,7 Teile eines 30 %igen  
wässrig-feuchten Presskuchens von unverlacktem P.Y.62, hergestellt gemäß  
Beispiel 10, zugegeben.

## 10 b) Kuppler

In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-  
anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung  
von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch  
Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird  
15 pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines  
maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml  
Natronlauge 25%ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt.

## c) Kupplung

20 Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

## d) Zugabe eines Hilfsmittels und Verlackung des Pigmentdispergators

Es werden 1,9 Teile eines 25 mol-fach ethoxylierten C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols und 1,6  
Teile Bariumchlorid, gelöst in 30 ml Wasser, zugegeben. Es wird mit Dampf auf  
25 80°C erwärmt und 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der  
Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem  
Glanz und Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Beispiel 13

## a) Diazokomponente

42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure  
5 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

## b) Kuppler und Pigmentdispergator

10 In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Es werden 3,2 Teile eines 30 %igen wässrig-feuchten Presskuchens von unverlacktem P.Y.62, hergestellt gemäß Beispiel 10, zugegeben. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6 bis  
15 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml Natronlauge 25 %ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt.

## c) Kupplung

20 Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

## d) Zugabe eines Hilfsmittels und Verlackung des Pigmentdispergators

Es werden 2,9 Teile Dehydroabietylamin, gelöst in 15 ml Wasser und 1,0 ml Essigsäure, und 0,7 Teile Strontiumchlorid-Hexahydrat, gelöst in 10 ml Wasser,  
25 zugegeben. Es wird mit Dampf auf 80°C erwärmt und 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem Glanz und Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Beispiel 14

## a) Diazokomponente

42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure  
5 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml  
Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

## b) Kuppler

In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-  
10 anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung  
von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch  
Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird  
pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines  
15 maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml  
Natronlauge 25 %ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt.

## c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

20 d) Zugabe Pigmentdispergator, Hilfsmittel und Verlackung des  
Pigmentdispergators

Es werden 16,1 Teile eines 30 %igen wässrig-feuchten Presskuchens von  
unverlacktem P.Y.62, hergestellt gemäß Beispiel 10, zugegeben. Dann werden  
4,8 Teile Talgfettpropylendiamin und 1,8 Teile Aluminiumchlorid, gelöst in 30 ml  
25 Wasser, zugegeben. Es wird mit Dampf auf 80°C erwärmt und 17 Stunden bei  
80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C  
getrocknet.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hoher  
30 Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Beispiel 15

## a) Diazokomponente

42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure  
5 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

## b) Kuppler

In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-  
10 anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines  
maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml  
15 Natronlauge 25%ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt.

## c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

20 d) Zugabe Pigmentdispergator und Verlackung des Pigmentdispergators  
Es werden 6,4 Teile eines 30 %igen wässrig-feuchten Presskuchens von unverlacktem P.Y. 62, hergestellt gemäß Beispiel 10, zugegeben. Dann werden 3,1 Teile Cocosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid zugegeben. Es wird mit Dampf auf 80°C erwärmt und 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird  
25 filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem Glanz und Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Beispiel 16: Synthese P.Y.61

## a) Diazokomponente

109 Teile o-Nitroanilin-p-sulfonsäure werden in 210 ml Wasser und 118 ml  
5 Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 4°C abgekühlt und mit 65 ml Natriumnitritlösung 40%ig diazotiert.

## b) Kuppler

1345 ml Wasser, 80 ml Natronlauge 25 %ig und 45 ml Essigsäure 80 %ig werden  
10 vorgelegt und 88,6 g Acetessig-o-anilid werden eingestreut. Mit Essigsäure wird pH 6,0 gestellt. Mit Eis wird auf 15°C abgekühlt.

## c) Kupplung

Die Diazosuspension wird unter die Oberfläche der Kuppelgutsuspension  
15 zugegeben. Dann wird 30 min gerührt, eine Lösung von 66,6 g Calciumchlorid in 150 ml Wasser zugegeben und auf 80°C geheizt. Es wird 1 Stunde bei 80°C gerührt. Die Kuppelsuspension wird filtriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Man erhält 38%igen wässrigen Presskuchen von P.Y.61.

## 20 Beispiel 17

## a) Diazokomponente

42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure  
31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml  
25 Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

## b) Kuppler und Pigmentdispersator

In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25%ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-  
anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung  
30 von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines maleinsäuremodifizierten Kolophonumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml



Natronlauge 25 %ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt. Dann werden 12,7 g eines wässrigen, 38%igen Presskuchens von P.Y.61, hergestellt gemäß Beispiel 16, zugegeben.

5 c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

d) Zugabe des Pigmentdispergators und eines Hilfsmittels

Es werden 1,9 Teile hydriertes Talgfettamin, gelöst in 25 ml Wasser mit 5 ml  
10 Essigsäure 80 %ig zugegeben. Dann wird 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem Glanz und Transparenz.

15

Beispiel 18

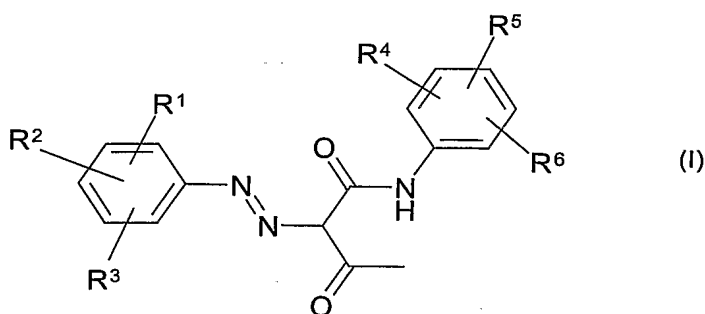
Beispiel 17 wird wiederholt mit dem einzigen Unterschied, das 4,8 g eines handelsüblichen P.Y.191:1 als Pigmentdispergators eingesetzt werden an Stelle  
20 der 12,7 g eines wässrigen, 38%igen Presskuchens von P.Y.61.

Im FD-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem Glanz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Patentansprüche:

- 1) Verwendung einer Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 als Basispigment und einen oder mehrere Pigmentdispergatoren der Formel (I)

5



worin

- 10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Nitro, Trifluormethyl, Cyano, Phenyl, eine  $SO_3^-E^+$ - oder eine  $COO^-E^+$ -Gruppe bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens eine und höchstens zwei ionische Gruppen des Typs  $SO_3^-E^+$ - oder  $COO^-E^+$  vorhanden sind, und dass im Falle von zwei ionischen Gruppen die eine Gruppe im Kupplerrest und die andere im Basenrest der Verbindung der Formel (I) sitzt;

- 15  $E^+ = H^+$ ;

das Äquivalent  $M^{m+}/m$  eines Metallkations  $M^{m+}$ , wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist;

ein Phosphoniumion; oder ein unsubstituiertes oder substituiertes Ammoniumion bedeutet;

- 20 zum Pigmentieren von elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Tinten, wässrigen Bindemittelsystemen und Farbfiltern.

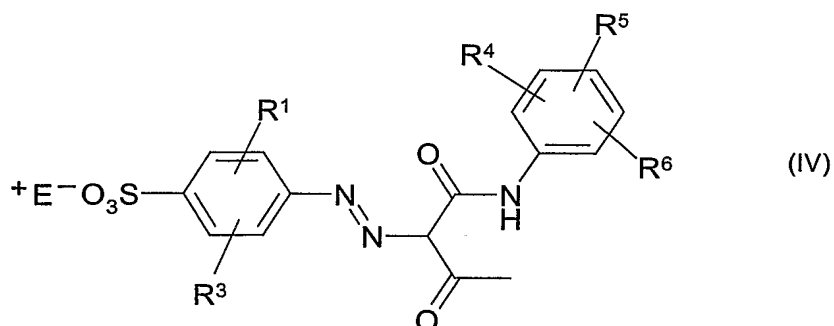
- 2) Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff, Chlor, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy bedeuten.

25

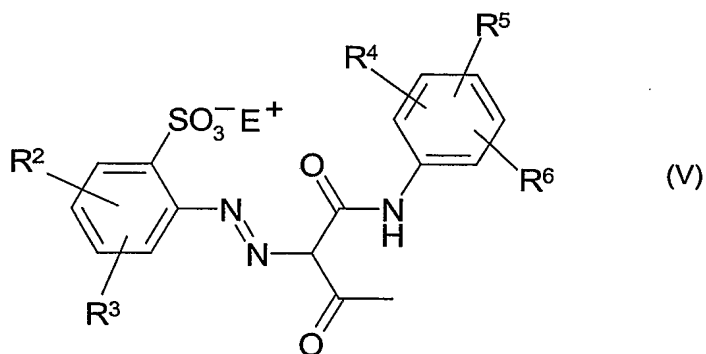
- 3) Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Pigmentdispergator der Formel (I) eine ionische Gruppe  $SO_3^-E^+$  trägt.

4) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $E^+$  die Bedeutung  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oder  $Al^{3+}$  hat.

5) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Pigmentdispergatoren der Formel (IV)



10 und der Formel (V)



eingesetzt werden.

15

6) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass C.I. Pigment Yellow 61, 61:1, 62, 62:1, 168, 169 und/oder 191:1 als Pigmentdispergatoren eingesetzt werden.

20

7) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzubereitung

- a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-%, Pigment Yellow 74,  
b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,  
vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, Pigmentdispergatoren der Formel (I),  
c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,  
5 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der  
Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind, enthält.
- 8) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum  
Pigmentieren von Ink-Jet-Tinten.
- 10 9) Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ink-Jet-  
Tinte eine Mikroemulsionstinte, eine solvent-based Ink-Jet-Tinte oder eine Hot-  
melt-Ink-Jet-Tinte ist.
- 15 10) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum  
Pigmentieren von wässrigen Druckfarben, wässrigen Anstrichfarben und  
wässrigen Lacken.
- 20 11) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 in einer  
Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das zu pigmentierende Material.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013945

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B67/22 C09D11/00 G03G9/08 G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C09D G03G G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1998-393679 XP002317840 -&amp; JP 10 158555 A (DAINICHISEIKA COLOR &amp; CHEM MFG) 16 June 1998 (1998-06-16) abstract</p>	1-4, 7-11
X	<p>GB 2 364 322 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 23 January 2002 (2002-01-23) page 4, line 6</p>	1, 3, 4, 7-9, 11
X	<p>EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4 June 2003 (2003-06-04) page 3, line 47 - line 49 examples 4, 6 page 4, line 30 - line 32</p>	1, 3, 4, 7-11
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2005

Date of mailing of the international search report

15/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013945

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/064680 A (CLARIANT GMBH; WEBER, JOACHIM; WILKER, GERHARD; BRYCHCY, KLAUS; DIETZ,) 22 August 2002 (2002-08-22) page 8, line 16 - page 9, line 11 page 15, line 26 - page 17, line 24	1,8-11
A	US 3 759 733 A (BRANDLEY G,GB ET AL) 18 September 1973 (1973-09-18) cited in the application column 1, line 24 column 1, line 55 - line 68 column 2, line 1 - line 9 column 3, line 10 - line 30 examples 20-22	1-4,7,10
A	JP 45 011026 B (TOYO INK MFG CO) 21 April 1970 (1970-04-21) cited in the application the whole document	1
A	US 6 503 317 B1 (ORTALANO DARREN MARK ET AL) 7 January 2003 (2003-01-07) claims 8,20 column 5, line 42	1
A	US 5 024 698 A (SCHWARTZ ET AL) 18 June 1991 (1991-06-18) abstract; claims 15,16	1,10
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3 July 1984 (1984-07-03) abstract column 1, line 8 - line 12	1,8,10
A	GB 2 356 634 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 30 May 2001 (2001-05-30) page 2 - page 3	1-4,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013945

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10158555	A	16-06-1998	JP 3055673 B2	26-06-2000
GB 2364322	A	23-01-2002	NONE	
EP 1316588	A	04-06-2003	JP 2003165920 A	10-06-2003
			JP 2003165919 A	10-06-2003
			CA 2413341 A1	03-06-2003
			CN 1429864 A	16-07-2003
			EP 1316588 A2	04-06-2003
			US 2003140819 A1	31-07-2003
WO 02064680	A	22-08-2002	DE 10106147 A1	14-08-2002
			CN 1484679 A	24-03-2004
			WO 02064680 A1	22-08-2002
			EP 1362081 A1	19-11-2003
			JP 2004531593 T	14-10-2004
			US 2004060478 A1	01-04-2004
US 3759733	A	18-09-1973	GB 1356254 A	12-06-1974
			BE 770037 A1	17-01-1972
			CA 962006 A1	04-02-1975
			CH 564067 A5	15-07-1975
			DE 2135468 A1	24-02-1972
			FR 2101733 A5	31-03-1972
			NL 7109790 A	18-01-1972
JP 45011026	B		NONE	
US 6503317	B1	07-01-2003	CA 2320061 A1	02-12-1999
			EP 1047739 A1	02-11-2000
US 5024698	A	18-06-1991	AT 157690 T	15-09-1997
			CA 2078862 A1	23-09-1991
			DE 69127540 D1	09-10-1997
			DE 69127540 T2	22-01-1998
			DK 524941 T3	14-04-1998
			EP 0524941 A1	03-02-1993
			ES 2107455 T3	01-12-1997
			FI 923865 A	28-08-1992
			JP 5505412 T	12-08-1993
			WO 9114744 A1	03-10-1991
US 4457783	A	03-07-1984	CA 1184704 A1	02-04-1985
			DE 3269679 D1	10-04-1986
			DK 481382 A ,B,	01-05-1983
			EP 0079303 A2	18-05-1983
			JP 1728500 C	19-01-1993
			JP 4012306 B	04-03-1992
			JP 58084873 A	21-05-1983
GB 2356634	A	30-05-2001	NONE	

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/E/2004/013945

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC 7 C09B67/22 C09D11/00 G03G9/08 G03F7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK:

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B C09D G03G G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1998-393679 XP002317840 -&amp; JP 10 158555 A (DAINICHISEIKA COLOR &amp; CHEM MFG) 16. Juni 1998 (1998-06-16) Zusammenfassung</p>	1-4,7-11
X	<p>GB 2 364 322 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 23. Januar 2002 (2002-01-23) Seite 4, Zeile 6</p>	1,3,4, 7-9,11
X	<p>EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4. Juni 2003 (2003-06-04) Seite 3, Zeile 47 - Zeile 49 Beispiele 4,6 Seite 4, Zeile 30 - Zeile 32</p>	1,3,4, 7-11
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013945

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/064680 A (CLARIANT GMBH; WEBER, JOACHIM; WILKER, GERHARD; BRYCHCY, KLAUS; DIETZ,) 22. August 2002 (2002-08-22) Seite 8, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 11 Seite 15, Zeile 26 - Seite 17, Zeile 24 -----	1,8-11
A	US 3 759 733 A (BRANDLEY G,GB ET AL) 18. September 1973 (1973-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 24 Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 68 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 9 Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 30 Beispiele 20-22 -----	1-4,7,10
A	JP 45 011026 B (TOYO INK MFG CO) 21. April 1970 (1970-04-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1
A	US 6 503 317 B1 (ORTALANO DARREN MARK ET AL) 7. Januar 2003 (2003-01-07) Ansprüche 8,20 Spalte 5, Zeile 42 -----	1
A	US 5 024 698 A (SCHWARTZ ET AL) 18. Juni 1991 (1991-06-18) Zusammenfassung; Ansprüche 15,16 -----	1,10
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3. Juli 1984 (1984-07-03) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 12 -----	1,8,10
A	GB 2 356 634 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Seite 2 - Seite 3 -----	1-4,8

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013945

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10158555 A	16-06-1998	JP 3055673 B2	26-06-2000
GB 2364322 A	23-01-2002	KEINE	
EP 1316588 A	04-06-2003	JP 2003165920 A	10-06-2003
		JP 2003165919 A	10-06-2003
		CA 2413341 A1	03-06-2003
		CN 1429864 A	16-07-2003
		EP 1316588 A2	04-06-2003
		US 2003140819 A1	31-07-2003
WO 02064680 A	22-08-2002	DE 10106147 A1	14-08-2002
		CN 1484679 A	24-03-2004
		WO 02064680 A1	22-08-2002
		EP 1362081 A1	19-11-2003
		JP 2004531593 T	14-10-2004
		US 2004060478 A1	01-04-2004
US 3759733 A	18-09-1973	GB 1356254 A	12-06-1974
		BE 770037 A1	17-01-1972
		CA 962006 A1	04-02-1975
		CH 564067 A5	15-07-1975
		DE 2135468 A1	24-02-1972
		FR 2101733 A5	31-03-1972
		NL 7109790 A	18-01-1972
JP 45011026 B		KEINE	
US 6503317 B1	07-01-2003	CA 2320061 A1	02-12-1999
		EP 1047739 A1	02-11-2000
US 5024698 A	18-06-1991	AT 157690 T	15-09-1997
		CA 2078862 A1	23-09-1991
		DE 69127540 D1	09-10-1997
		DE 69127540 T2	22-01-1998
		DK 524941 T3	14-04-1998
		EP 0524941 A1	03-02-1993
		ES 2107455 T3	01-12-1997
		FI 923865 A	28-08-1992
		JP 5505412 T	12-08-1993
		WO 9114744 A1	03-10-1991
US 4457783 A	03-07-1984	CA 1184704 A1	02-04-1985
		DE 3269679 D1	10-04-1986
		DK 481382 A ,B,	01-05-1983
		EP 0079303 A2	18-05-1983
		JP 1728500 C	19-01-1993
		JP 4012306 B	04-03-1992
		JP 58084873 A	21-05-1983
GB 2356634 A	30-05-2001	KEINE	